

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 11 月 1 日 (01.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/81455 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08J 3/22, B29C 49/04, B29B 11/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03269
- (22) 国際出願日: 2001 年 4 月 17 日 (17.04.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-115040 2000 年 4 月 17 日 (17.04.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目6番1号 Tokyo (JP). 東京インキ株式会社 (TOKYO PRINTING INK MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0012 東京都北区田端新町2丁目7番15号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 瀧本正己 (TAKI-MOTO, Masami) [JP/JP]. 宮岡敏寿 (MIYAOKA, Toshihisa) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地
- 1 Chiba (JP). 渡邊健 (WATANABE, Takeshi) [JP/JP]; 〒331-0061 埼玉県大宮市西遊馬1813番地1 西遊馬団地8-403 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 01/81455 A1

(54) Title: COLORED PIGMENT MASTER BATCH AND BLOW MOLDING METHOD USING THE SAME

(54) 発明の名称: 着色顔料マスターバッチ及びこれを用いたブロー成形法

(57) Abstract: A colored pigment master batch for use in blow molding containing a pigment and a carrier resin, characterized in that the carrier resin is a crystalline or amorphous thermoplastic elastomer which has a Vicat softening temperature higher than the melting point of a base resin for molding, a melting point of crystals or a temperature of start of flowing out being measured by a flow tester which is 20°C or more than the melting point of the base resin for molding, and an MFR which is 5 times that of the base resin for molding method, characterized in that a blow-molded article having an appearance easily resembles a part of a raw material.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY



(57) 要約:

リサイクル性の高いブロー成形用の着色顔料マスターバッチ、及びこの着色顔料マスターバッチを用いて木目調外観を有するブロー成形品を製造する方法を提供すること。

顔料とキャリア樹脂を含む着色顔料マスターバッチにおいて、成形ベース樹脂の融解温度よりも高いビカット軟化点を有し、かつ成形ベース樹脂の融解温度よりも20℃以上高い結晶融点又は流出開始温度を有する結晶性又は非晶性の熱可塑性エラストマーであって、成形ベース樹脂とのMFR比が5以上である熱可塑性エラストマーをキャリア樹脂として用いるブロー成形用の着色顔料マスターバッチである。

明 細 書

着色顔料マスターバッチ及びこれを用いたブロー成形法

技術分野

本発明は、木目調の外観を有するブロー成形品を得るための着色顔料マスターバッチ及びこれを用いたブロー成形法に関する。本発明の着色顔料マスターバッチは、キャリア樹脂として特定の熱可塑性エラストマーを用いていることにより、ブロー成形条件のさしたる調整を必要とせずに明瞭な木目模様を現出し得ると共に、ブロー成形品を製造する際に出る成形バリのリサイクルを容易ならしめることができるものである。

背景技術

近年、木目調や大理石調等の外観を有する室内調度品等の製品が普及しており、特にこのような製品として、木目模様や大理石模様を印刷したフィルムを貼り付けた製品が多数出回っている。これらの模様は、自然物を模して人工的に作られたものでありながら、抽象的でかつ自然感があることから、「癒し」効果のある図柄としてブームとなっている。これらの模様を印刷したフィルムを用いた製品以外に、射出成形法や押出し成形法でも木目調や大理石調の外観を有する製品が製造されるようになり、厚肉感のある製品を得るために、ブロー成形法により製造することも検討され始めている。

木目調や大理石調の外観を有する製品を製造する場合、樹脂ペレットに比較的分散性の悪い顔料マスターバッチをドライブレンドし

、溶融、押出しし、押出し時の樹脂の流動及び延伸効果により顔料の流れ縞を造り、特殊な縞模様を発生させている。異形押出し法等では、木粉や発泡剤等を添加することにより木目調を現出させた木工部材が製造され、この木工部材は住宅用品等の用途に供され、普及している。また、ブロー成形法でもこのような木工部材を対象として開発した顔料を使用して、製品開発が行われるようになったが、顔料のブロー成形適性が低いため、あまり普及していないのが現状である。

木目模様や大理石模様等の縞模様の外観を有する樹脂成形品は、基本的に、成形材料の可塑化工程、押出し工程を通じて、縞模様用顔料の成形ベース樹脂に対する分散が、一定以上起こることのないような着色マスターバッチをドライブレンドして成形し、顔料分散斑を意匠外観とすることにより製造される。大理石調の外観は、製品内部を含む縞模様用顔料の濃淡縞で、木目調の外観は製品表面に現出する筋縞で表現される。製品表面に筋縞による木目模様を作る過程は、①成形ベース樹脂に木目用顔料マスターバッチと下地色となるベース色顔料マスターバッチをドライブレンドして可塑化押出しする、②押出し過程で溶融した木目用顔料マスターバッチは島となって徐々に押出し流路の壁面側に引張られながら押出される、③切断応力の大きい壁面近くまで到達すると、溶融した木目顔料マスターバッチの島は伸ばされて連続した長い筋を作り出す、④押出された成形品の表面には顔料が筋感として現われる、⑤成形品から一定の深さ以上内部に残留した伸び不足の木目用顔料はベース色の顔料で隠蔽されて表からは観察されず、結果的に表面の筋感のみが観察されることとなる。

ブロー成形法においても同様であるが、ブロー成形法の場合は、

押し出し速度が他の成形法に比べて遅い上、成形材料の押し出し粘度も高いことから、木目用顔料マスターバッチを変形させたり、外部に引き出したりし難いという問題がある。従来、木目用顔料マスターバッチに使用されるキャリア樹脂としては、ポリエステル系、ポリアミド系、アクリル系といったエンブラ（エンジニアリングプラスチック）系の高融点樹脂や、部分架橋したオレフィン系樹脂を使用している。ブロー成形法においても、木目顔料マスターバッチとして、他の加工法同様にこれらを用いたものが使用されるが、明瞭な縞模様は得難くい上、縞模様を出すために成形条件を犠牲にして使用する場合が多い。

しかしながら、成形条件を犠牲にしても、結果的に内部に顔料が沈んでしまうために筋感が現出されなかったり、顔料がキャリア樹脂から離れてしまって単なる滲みとなったりしている。これを解決するために、易変形のキャリア樹脂を選定したマスターバッチを使用することもあるが、押出し過程においてキャリア樹脂が分散して縞模様にならない結果となる。更に、これら従来の木目用顔料マスターバッチを使用する場合の大きな問題は、成形バリをリサイクル材として混入させると、木目模様の下地色に変化して安定しないことである。これは、一度成形して溶融したキャリア樹脂の内部に残留する顔料が、再溶融してもキャリア樹脂から離れないために、リサイクルする毎に木目色が蓄積されながら下地色に被さるためと考えられる。そして、このような不都合が、材料コスト、リサイクルコストといった製造コストの増加に繋がっている。更には、成形ベース樹脂と非相溶のキャリア樹脂の影響による衝撃性、ピンチオフ強度の低下等も解決されておらず、ブロー成形、特にポリオレフィン系樹脂を成形ベース樹脂として用いたブロー成形では、総合的に

満足し得る木目調製品を得ることができなかった。

発明の開示

本発明の目的は、木目調製品としての開発普及が遅れているポリオレフィン系樹脂、特にポリプロピレンを用いたブロー成形において、ブロー成形条件、ブロー成形機の機械特性に適合し、リサイクル性の高い着色顔料マスターバッチ、及びこの着色顔料マスターバッチを用いて木目調外観を有するブロー成形品を製造する方法を提供することにある。

本発明者は、ブロー成形法によって木目模様を得るための着色顔料マスターバッチとして、①木目感のある筋を大きな成形条件の変更なく現出させること、すなわち、一般成形条件下において筋が製品表面に明瞭に現れること、②成形バリのリサイクル性が良好であること、すなわち、リサイクル材を混入した場合に、リサイクル材の残留木目色が早く再分散して、成形毎の色変化が起きないこと、③物性低下が起きないこと、すなわち、ピンチオフ強度の低下が起き難く、衝撃性能が低下しないこと、という特性を有するものがブロー成形特性に適合する顔料特性であるとの観点から、鋭意研究を重ねた結果、特定のビカット軟化点及び特定の結晶融点を有する結晶性の熱可塑性エラストマーであって、成形ベース樹脂とのMFR（メルトフローレート）比が特定値以上である熱可塑性エラストマーを着色顔料マスターバッチにおけるキャリア樹脂として用いるか、あるいは特定のビカット軟化点及び特定の流出開始温度を有する非晶性の熱可塑性エラストマーであって、成形ベース樹脂とのMFR（メルトフローレート）比が特定値以上である熱可塑性エラストマーをブロー成形用の着色顔料マスターバッチにおけるキャリア樹

脂として用いることにより、上記目的が達成されることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、顔料とキャリア樹脂からなる着色顔料マスターバッチにおいて、成形ベース樹脂（ブロー成形されるベース樹脂）の融解温度よりも高いビカット軟化点を有し、かつ成形ベース樹脂の融解温度よりも20℃以上高い結晶融点を有する結晶性の熱可塑性エラストマーであって、成形ベース樹脂とのMFR（メルトフローレート）比（熱可塑性エラストマーのMFR／成形ベース樹脂のMFR）が5以上である熱可塑性エラストマーをキャリア樹脂として用いることを特徴とするブロー成形用の着色顔料マスターバッチを提供するものである。

また、本発明は、顔料とキャリア樹脂からなる着色顔料マスターバッチにおいて、成形ベース樹脂の融解温度よりも高いビカット軟化点を有し、かつ成形ベース樹脂の融解温度よりも20℃以上高い流出開始温度を有する非晶性の熱可塑性エラストマーであって、成形ベース樹脂とのMFR（メルトフローレート）比（熱可塑性エラストマーのMFR／成形ベース樹脂のMFR）が5以上である熱可塑性エラストマーをキャリア樹脂として用いることを特徴とするブロー成形用の着色顔料マスターバッチを提供するものである。

さらに、本発明は、これらのブロー成形用の着色顔料マスターバッチを用いて筋状の着色縞を有する成形品を得るブロー成形法及びそれを用いて成形されるブロー成形品を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の着色顔料マスターバッチは、上記特定の熱可塑性エラストマーをキャリア樹脂として用いるものであるが、熱可塑性エラス

トマーがブロー成形適性に優れたものである理由は以下のとおりである。

①低融点ポリマー（ソフトセグメント）と高融点ポリマー（ハードセグメント）が連続した構造であるため、両者の組み合わせによって機械特性及び融点調整が可能である。これによって、顔料の分散制御で重要なキャリア樹脂の温度パラメーターとなる軟化温度、熔融開始温度等をブロー成形条件に合わせることができる。

②ゴムの性質を持つ材料であるため、流れ性が伴わない段階（ビカット軟化点を超え、結晶融点以下又は流出開始温度以下の領域）であっても変形し易く、顔料の溶け出しを抑えながらも、マスターバッチ自体を引き伸ばしたり、適度に砕くことができる。これによって、熔融温度を超えるとマスターバッチの溶け出し遅れもなく、木目の筋感が現出され易い。

③熔融以後は大きく粘度を下げるため、流路の表層側に顔料を伴って押し出され易く、且つ流れに乗り易いので、木目の筋感が現出され易い。

④一旦熔融して引き伸ばされて薄く変形したエラストマーは、再度熱を加えると、容易に変形し、分裂してしまい、成形ベース樹脂内に分散化してしまう。この過程で顔料は全て熱可塑性エラストマーを含むキャリア樹脂から放出されるので、後述するようにリサイクル性に優れる。

⑤熱可塑性エラストマーのソフトセグメント部は樹脂全般に対して相溶性が高く、改質剂的に物性寄与する。これは、ピンチオフ強度、衝撃強度の低下防止に寄与する特性である。

本発明の着色顔料マスターバッチにおいてキャリア樹脂である熱可塑性エラストマーは、特定の結晶性熱可塑性エラストマー又は特

定の非晶性熱可塑性エラストマーである。結晶性熱可塑性エラストマーと非晶性熱可塑性エラストマーは、主としてハードセグメント部の性質によって大別される。結晶性熱可塑性エラストマー及び非晶性熱可塑性エラストマーは、個々に特性を有するものであるが、本発明においては、ビカット軟化点、溶け出し温度（結晶融点又は流出開始温度）、MFRの特性が適合すればよく、熱可塑性エラストマーの種類は特に限定されない。

本発明において、熱可塑性エラストマーのビカット軟化点は、成形ベース樹脂の融解温度よりも高いことを要する。これは、ホッパーに投入された成形材料と熱可塑性エラストマーをキャリア樹脂とする顔料マスターバッチは、可塑化シリンダー内を固体状態で輸送される過程では大きな摩擦力や粉碎力で擦れ合って移動するため、成形材料が融解温度を超えて溶融するまでは十分な耐摩耗性と剛性を保持する固体特性が必要となる。固体輸送部を過ぎると、徐々にシリンダー内温度が上昇して熱可塑性エラストマーのビカット軟化点を超え、熱可塑性エラストマーの弾力的な強度は大きく低下し始める。可塑化過程で、早期に熱可塑性エラストマーのビカット軟化点を超え過ぎると、可塑化スクリュウでの混練力によって熱可塑性エラストマーを含む顔料マスターバッチは細かく分裂して、顔料自体も放出される結果となる。成形材料の可塑化条件としては、ホッパー下のヒーター設定温度を熱可塑性エラストマーのビカット軟化点以下とし、それ以降の可塑化シリンダー出口迄の温度を熱可塑性エラストマーのビカット軟化点から結晶融点又は流出開始温度までの温度範囲で徐々に上げていくことが好ましい。逆に言えば、顔料マスターバッチに含まれる熱可塑性エラストマーは、ホッパー下のヒーター設定温度よりも高いビカット軟化点を有し、可塑化シリン

ダー出口温度よりも高い結晶融点又は流出開始温度を有する必要がある。成形材料や機械特性によってこの温度条件範囲は広いものとなるが、熱可塑性エラストマーは、前記で述べた如くに、これらの温度特性の調整が可能であるため、要求に応じて顔料マスターバッチを製造することが可能となる。なお、ビカット軟化点は、ASTM D 1525に準拠して測定される。

熱可塑性エラストマーの溶け出し温度については、結晶性熱可塑性エラストマーの場合は結晶融点を溶け出し温度とし、非晶性熱可塑性エラストマーの場合は溶け出し温度が明確ではないため、一般には高化式フローテスターを用いて測定した流出開始温度を溶け出し温度とする。更に、この溶け出し温度を目安にしながら、ブロー成形機の可塑化シリンダーの出口における熱可塑性エラストマーの溶け出し具合やマスターバッチの変形具合で、可塑化状態の適否を判定することとなる。本発明において、熱可塑性エラストマーの結晶融点又は流出開始温度は、一般的なブローの可塑化温度プロファイルで観て、ベース樹脂の融解温度よりも20℃以上高いことを要すると判定された。本発明において、熱可塑性エラストマーの結晶融点又は流出開始温度が成形ベース樹脂の融解温度より高くてもその温度差が20℃未満であると、明瞭な木目模様や縞模様が得られ難い着色顔料となるという不都合が生ずる。なお、結晶融点は示差走査型熱量計を用いて測定される。

熱可塑性エラストマーのMFRについては、用いる成形ベース樹脂について規定されるMFRの測定条件（例えば、ポリプロピレン：230℃，荷重2.16kg（21.2N），高密度ポリエチレン：190℃，荷重2.16kg（21.2N））に合わせて測定した熱可塑性エラストマーのMFRの成形ベース樹脂のMFRに対する比（

熱可塑性エラストマーのMFR／成形ベース樹脂のMFR)が5以上であることを要し、好ましくは10以上、特に好ましくは20以上である。MFR比の上限は限定されるものではないが、必要以上に大きいと、成形時にドロダウンが大きくなったりする。このMFR比が5未満であると、顔料が表に出難かったり、伸び難くなるという不都合が生ずる。なお、成形ベース樹脂のMFRについては後述する。また、MFRはAST D 1238に準拠して測定した。

本発明の着色顔料マスターバッチにおけるキャリア樹脂は、上記特性を有する熱可塑性エラストマーからなるものであり、熱可塑性エラストマーとしては、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー等から選択されるが、特にポリエステル系エラストマーが好ましい。ポリエステル系エラストマーとして具体的には、ベルブレンP（東洋紡績社製、脂肪族ポリエーテルを使用したポリエステル・ポリエーテルタイプ）、ベルブレンS（東洋紡績社製、脂肪族ポリエステルを使用したポリエステル・ポリエーテルタイプ）、ハイトレル（デュボン社製、芳香族ポリエステル（PBT主体）をハードセグメント、脂肪族ポリエーテル（PTMG又はPPG）をソフトセグメントとするポリエーテルエステル系のマルチブロックコポリマー）、ローモッド（GE社製、ハードセグメントに高融点の結晶性ポリエステルを使用し、ソフトセグメントに変性ポリエーテルを使用したもの）などが挙げられる。

本発明の着色顔料マスターバッチの構成は、上記特性を有する熱可塑性エラストマー1～99.9重量%、オレフィン系樹脂0～70重量%、顔料1～70重量%、その他の添加剤0～20重量%とす

ることができる。その他の添加剤としては、滑剤、変性された熱可塑性樹脂等が挙げられる。着色顔料マスターバッチ中における熱可塑性エラストマーの含有量は20～90重量%が好ましく、40～70重量%が特に好ましい。着色顔料マスターバッチに含まれる顔料成分は、10～50重量%が好ましく、20～40重量%が特に好ましい。オレフィン系樹脂は必須となるものではないが、マスターバッチを製造する際の混練性向上に寄与する。

成形材料中に木目用の着色顔料マスターバッチを顔料として0.1～5重量%とすることにより、十分に満足し得る木目調外観が得られる。着色顔料マスターバッチの添加量は、ブロー成形品の用途やベース色顔料の隠蔽力の相違により異なるが、通常の木目調外観製品の場合は、顔料として0.3重量%程度添加することにより十分な木目感が得られる。

成形ベース樹脂としては、熱可塑性樹脂であってブロー成形可能であれば特に限定されるものではなく、例えばポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエステル、ポリアミド等が挙げられるが、特にポリオレフィンが成形に適する。樹脂特性もブロー成形可能であるなら特に制限はないが、MFRが高すぎるとブロー成形に不利である。例えばポリプロピレンの場合、MFR〔230℃、荷重2.16 kg (21.2 N)〕は0.1～5 g/10分が好ましく、特に0.1～2 g/10分が好ましい。なお、MFRはASTM D 1238に準拠して測定した。

本発明のブロー成形法を更に詳しく説明すると、着色顔料マスターバッチ中の熱可塑性エラストマー（キャリア樹脂）が結晶性のものである場合は、ブロー成形機の可塑化押出し機先端部における、成形ベース樹脂及び着色顔料マスターバッチを含む成形材料の温度

を、該マスターバッチ中の熱可塑性エラストマーのビカット軟化点以上かつ結晶融点以下となるように調整し、該温度調整した成形材料を押出しヘッドに送出し、該成形材料を上記マスターバッチ中の熱可塑性エラストマーの結晶融点よりも高い温度に加熱した後に、上記押出しヘッドから押出すことにより、ブロー成形品を製造する。

一方、着色顔料マスターバッチのキャリア樹脂中の熱可塑性エラストマーが非晶性のものである場合は、ブロー成形機の可塑化押出し機先端部における、成形ベース樹脂及び着色顔料マスターバッチを含む成形材料の温度を、該マスターバッチ中の熱可塑性エラストマーのビカット軟化点以上かつ流出開始温度以下となるように調整し、該温度調整した成形材料を押出しヘッドに送出し、該成形材料を上記マスターバッチ中の熱可塑性エラストマーの流出開始温度よりも高い温度に加熱した後に、上記押出しヘッドから押出すことにより、ブロー成形品を製造する。

可塑化押出し機先端部の温度、すなわち可塑化シリンダー温度として最も好ましい温度は、キャリア樹脂として結晶性熱可塑性エラストマーを用いる場合、(結晶融点-15)℃～(結晶融点-5)℃程度の温度である。その理由は、熱可塑性エラストマーの結晶融点近傍の温度であれば、熱可塑性エラストマーの流動性は小さいものの、分散や分裂が起こり難く、キャリア樹脂からの顔料放出を抑えることができるからである。

次いで、成形材料を押出しヘッドに送出する。伸ばされたり、押しつぶされたり、適度に分裂されて変形されたキャリア樹脂は、熱応答性が極めて高くなるため、押し出しヘッド内が熱可塑性エラストマーの結晶融点よりも高い温度条件であれば、速やかに熔融状態

になると共に、粘度が急速に低下する。但し、結晶化潜熱が大きい場合は時間調整するか、押出しヘッド内の温度を高くしなければならない。粘度が低下したキャリア樹脂は、剪断応力の高いブロー型の壁面側に容易に引き出されるため、成形品の表層に筋状の縞が現れ易い。熔融した着色マスターバッチが、島状に壁面側に押出されても、剪断応力で容易に引き伸ばされてしまう。

キャリア樹脂として非晶性熱可塑性エラストマーを用いる場合も上記と同様であるが、この場合、「結晶融点」の代わりに「流出開始温度」とする。

熱可塑性エラストマーとして、例えばPBT（ポリブチレンテレフタレート）系のハードセグメントとポリエーテル系のソフトセグメントを持った一般的なポリエステル系エラストマーを用いる場合、ビカット軟化点、結晶融点及び熔融粘度は、合成する分率により調整することが可能であるため、ブロー成形性、特にドローダウン性能を低下させないキャリア樹脂とすることができる。

本発明のブロー成形法により成形品を製造する場合、木目模様のバックグラウンド（下地）となるベース色顔料を成形材料に加えることが好ましい。ベース色顔料はそのまま加えてもよいが、マスターバッチとして加えることが好ましい。ベース色顔料としては、色調が異なる以外は木目用顔料と同等の顔料を使用することが好ましく、この顔料をキャリア樹脂に練り混むことにより得ることができる。ベース色顔料のマスターバッチのキャリア樹脂としては、成形ベース樹脂の融解温度以下の融解温度を有するものが好ましく、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。ベース色顔料マスターバッチの添加量は、顔料として成形材料中1～10重量%とするこ

とが好ましく、1～3重量％が特に好ましい。着色顔料マスターバッチの添加量は、上述したように顔料として成形材料中0.1～5重量％とすることができる。

ブロー成形品を製造する際に、一般のブロー成形法では成形金型のキャビティー外周に成形バリが発生する。この成形バリは、粉碎処理や再ペレット化して成形材料に所定量添加してリサイクル使用されるのが一般的である。この場合に添加される顔料マスターバッチ量は、リサイクル材に含まれる残留顔料分を差し引いて添加するのが一般的であるが、本ブロー成形の如く、木目を現出させる顔料については、リサイクル材の添加量に関わらず、一回リサイクルする毎に（以下、都度と略す）同等量の着色顔料マスターバッチを添加する必要がある。リサイクル材の添加量に関わらず一定量の顔料成分を添加してリサイクルした場合、製品に含まれる最終的な顔料成分率は一定値に収束し、（都度添加される顔料添加率＋都度添加される顔料添加率×リサイクル材添加比率× $10^{-2} \div (1 - \text{リサイクル材添加比率} \times 10^{-2})$ ）となる。具体例を以下の表に示す。

表 1

リサイクル回数	新しい成形ベース樹脂の添加比率 (wt%)	リサイクル材の添加比率 (wt%)	都度樹脂に加えるベース色顔料 (wt%)	都度樹脂に加える木目色顔料 (wt%)	得られる成形体のベース色目顔料 (wt%)
0	100	0	2	0.5	2
1	50	50	1	0.5	2.25
2	50	50	1	0.5	2.38
3	50	50	1	0.5	2.44
7	50	50	1	0.5	2.50

上表に示すように、新しい成形ベース樹脂と顔料のみを用いて得

られた木目模様を持つブロー成形体中の全顔料は2.5重量%である。この成形において得られる成形バリ50重量%と新しい成形ベース樹脂50重量%を用いて得られる木目模様を持つ成形体中には、成形バリ中の顔料(2.5×0.5)重量%と、新たに加えた顔料(ベース+木目分=1.5)重量%の総計である2.75重量%の顔料が存在する。同様にリサイクルを繰り返すと、上記例の場合は、最終的な顔料成分率は3重量%となり前記式を満たし、更に最終的なベース色目の顔料成分率も一定値に収束することが判る。つまり、上記例の場合、リサイクル2回目以降、特にリサイクル4回目以降のブロー成形体は、色目が揃い、木目模様が良好に発現しているブロー成形体が得られることが判る。

上記計算で得られるベース色目の顔料成分率は、リサイクル材を一定の割合で添加し続けた場合の最終的な顔料成分率であって、リサイクル材を入れ始めて直ちにこの顔料成分率になるものではない。すなわち、この最終顔料成分率に至らない過程では、製品に含まれる顔料成分率は変化し続ける結果となり、成形材料に溶け込む顔料の影響で製品のベース色目(下地色)が変化することになる。本ブロー成形の場合、都度添加される木目模様を現出させる着色顔料マスターバッチ中の顔料が成形材料に溶け込みすることがないため、リサイクル材に含まれる着色顔料成分の溶け出しによって製品の下地色が変化することになる。木目模様を現出させる着色顔料成分以外に、下地色用のベース顔料を添加している場合、最終的な下地色の色目は、製品に含まれる最終的な木目顔料成分率から、都度添加される木目顔料マスターバッチの成分率を差し引いた成分率の顔料が、ベース色顔料と混合してできた色目となる。この色目は、リサイクル材に含まれて残留する木目着色顔料が、本発明の着色顔料

マスターバッチのように成形時に確実に成形材料内に再分散されている場合であって、従来の木目着色顔料のように再分散性が悪い場合には、最終的な色目が予想と異なったり、色目に変化し続けたりすることになる。

従来の顔料の場合は、この現象が起き易いため、リサイクル材の混入量を少なくしなければならなかったり、全く混入できないこともあった。その理由は、成形材料とマスターバッチのキャリア樹脂との相溶性が極めて悪かったり、顔料の広がり小さいために顔料部が偏ったり、キャリア樹脂に溶け込んだ顔料がキャリア樹脂から抜け難かったりするためである。本発明の着色顔料マスターバッチは、キャリア樹脂として、前述の如く変形性が極めて良い熱可塑性エラストマーを採用している関係で、再度熱を加えて混練力を加えると、キャリア樹脂は容易に分裂したり微細化したりして顔料を放出してしまうため、キャリア樹脂内への顔料残りは起き難い。キャリア樹脂から離れた顔料は、成形ベース樹脂内へ速やかに分散してしまうため、顔料の偏在による色斑や蓄積斑は起きない。このように、本発明の着色顔料マスターバッチは顔料の再分散性に優れるが故に、リサイクルを一定回数繰り返すことにより、成形品の下地色は一定色に近づくこととなる。

色の再分散性に優れた着色顔料マスターバッチであるだけでは、製品下地の色が安定するまでには、リサイクル材の添加率に比例して一定回以上のリサイクル成形を繰り返すことが必要であり、色が安定するまでには多くの製品が成形される結果となるため、一定量の不良品が発生することを防ぐことはできない。また、リサイクル材は、顔料成分濃度を各リサイクル材において同じにする必要から、リサイクル毎に一定量溜めて管理する必要も生じる。この問題を

解消するには若干の工夫を要する。すなわち、ブロー成形の初期における、リサイクル材を添加しない成形材料の成形においては、上述した木目模様を現出させる着色顔料と同等な顔料成分のみを、下地色用のベース色顔料マスターバッチのキャリア樹脂と同等の分散性の良いキャリア樹脂でマスターバッチ化し、この木目色顔料マスターバッチを、前述した成形材料に対するリサイクル材の予定添加量比に基づいて計算される製品に含まれる最終的な顔料成分率から、木目用の着色顔料成分率を引いた分を追加して添加する。こうすることによって、製造の初期から、最終的な顔料成分率と同等の顔料成分率を有する製品を成形することができる。リサイクル材の手当てができるようになり、リサイクル材の添加を開始した後は、良分散性の木目色顔料マスターバッチの添加は止めて、所定の着色顔料マスターバッチの添加に変更する。このようにして成形した製品の下地色は、第一回目の成形時から色変化を起さない成形が可能となる。更には、リサイクル毎にリサイクル材を分別管理する必要もなくなる。

このように木目模様となる着色顔料の色の分散性が良いことは、安定的に成形バリのリサイクルを行う上で重要な性能である。本発明の木目用の着色顔料マスターバッチを使用することで、一般成形と同様な使用法で、木目調外観を持った製品を安価に製造することができる。

実施例

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1 ～ 4 及び比較例 1, 2

成形材料樹脂、着色顔料（木目用顔料）マスターバッチ及びベ-

ス色顔料マスターバッチとして表 2 及び表 3 に示すものを用いた。表 2 において、E-150GK は出光石油化学社製のブロックポリプロピレンである。実施例 1～4 及び比較例 1 に示す木目用顔料マスターバッチは、熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン、顔料成分、その他の添加剤の割合がそれぞれ 45 重量%、20 重量%、30 重量%、5 重量%のものを使用した。ここで熱可塑性エラストマーは東洋紡績社製ポリエステル系熱可塑性エラストマーであって、実施例 1 はペルブレン P-150B、実施例 2 及び 3 はペルブレン P-280B、実施例 4 はペルブレン S-3001、比較例 1 はペルブレン P-80C である。ポリオレフィンは低密度ポリエチレンである。その他の添加剤として、分散剤としてステアリン酸ナトリウム 0.45 重量% 及び変性ポリプロピレン 4.5 重量%を用いた。変性ポリプロピレンは酸付加量 5 重量%の出光石油化学社製のポリタック H-1000P である。比較例 2 で用いた市販顔料は、押出し成形で一般的に使用される部分架橋したポリオレフィンをキャリア樹脂とする木目用顔料で、ブロー成形での使用実績のある木目顔料である。使用した木目用顔料とベース顔料の色の組み合わせ及び添加量は表 3 に示すとおりである。

成形に使用した金型は、容量 1.8 リットルの偏平の角型ボトル金型で、片面はシボ有りで片面にはシボがないものを用いた。使用した成形機は、日本製鋼社製の V8 型ブロー成形機（アキュムレータ型）である。表 4 に示す成形条件は、押出しバリソン上に未熔融の木目用顔料が無く、顔料が固まりとして島を造らない状態を基準に条件設定した。容量 1.8 リットルのボトル 1 個を成形するための成形材料押出し量は 0.2～0.25 リットル、ブローアップ比は 2～3 倍とした。成形品の平均肉厚は 2～3 mm、重量は 170 g～18

0 g である。

ブロー成形により得られたボトルの木目感及びリサイクル性の評価は、木目感については、筋状の木目（柁目）が容器全体に現出しているものを○、筋感が低かったり明瞭性が低いものを△、柁目筋とならないものを×で示した。またリサイクル性については、成形したボトルを粉碎して得られた粉碎材 100 % を、木目用顔料マスターバッチを添加しないこと以外は再度同じ条件で成形して、木目色の斑が無く均一な色目の場合を○、多少の色の濃淡がある場合を△、色斑がある場合を×で示した。

なお、表 2 に示した MFR の単位は、g / 10 分であり、ピカット軟化点は ASTM D 1525 に準拠して測定し、結晶融点は示差走査型熱量計を用いて測定し、MFR は ASTM D 1238 に準拠して測定した。表 4 において、C1～C3 の温度は、押出ヘッドと接続する部分及びその近くの、可塑化押出機先端部の樹脂温度を意味し、C1, C2, C3 の順で樹脂供給口に近くなる。可塑化押出機先端部は、押出機の熔融押出区間ともいう。D1～D3 の温度は、アキュームヘッド（押出しヘッド）の樹脂温度を意味し、成形材料は D1, D2, D3 の順にヘッド内を押出され、押出し機出口に至る。

表 2

	成形ベース樹脂			木目用顔料マスターバッチ			
	グレード	MFR	融解温度 (℃)	熱可塑性エラストマー			
				種類	MFR	結晶融点 (℃)	ヒット軟化点 (℃)
実施例 1	E-150GK	0.6	160	ペルブレン P-150B	20	212	190
実施例 2	E-150GK	0.6	160	ペルブレン P-280B	17	218	199
実施例 3	E-150GK	0.6	160	ペルブレン P-280B	17	218	199
実施例 4	E-150GK	0.6	160	ペルブレン S-300I	16	216	193
比較例 1	E-150GK	0.6	160	ペルブレン P-80C	18	203	154
比較例 2	E-150GK	0.6	160	市販木目用顔料			

表 3

	木目用顔料マスターバッチ		ベース色顔料マスターバッチ		
	顔料		キャリア樹脂	顔料	
	添加量 (wt%)	色調		添加量 (wt%)	色調
実施例 1	0.5	こげ茶	低密度ポリエチレン	2	ページュ
実施例 2	0.5	こげ茶	低密度ポリエチレン	2	ページュ
実施例 3	0.5	オレンジ	低密度ポリエチレン	2	クリーム
実施例 4	0.5	オレンジ	低密度ポリエチレン	2	ページュ
比較例 1	0.5	こげ茶	低密度ポリエチレン	2	ページュ
比較例 2	—	こげ茶	低密度ポリエチレン	2	ページュ

表 4

	成形条件 (C1~C3:押出し機, D1~D3:アキュムヘッド)						樹脂温度(実測) (℃)		評価結果	
	C1	C2	C3	D1	D2	D3	押出し 機出口	バリソン	木目感	リサイ クル性
実施例1	180	190	200	220	220	220	200	235	○	○
実施例2	180	190	210	220	220	220	205	235	○	○
実施例3	180	190	210	220	220	220	205	235	○	○
実施例4	180	190	210	220	220	220	205	235	△	○
比較例1	180	190	200	220	220	220	205	235	△	○
比較例2	210	220	230	230	230	230	225	245	×	×

試験例1

実施例1、2及び比較例2で得られたボトルについて物性評価を行った。引張り物性は、シボ無しのボトル側面から、バリソン押出し方向と平行方向に打ち抜いたサンプルで評価し、ピンチオフ部強度用の評価用サンプルは、角型ボトル底部のピンチオフ部からピンチオフ部が中心となるように切り出して引張り試験で評価した。また、木目用着色顔料マスターバッチもベース色マスターバッチも加えない成形材料を用いて同様のボトルを製造し、同様の試験を行った。なお、評価はJISK7113に準じて行った。

表 5

	実施例 1	実施例 2	比較例 2	着色剤無添加
引張降伏強度 (MPa)	25.7	24.8	26.8	26.7
引張破断強度 (MPa)	19.6	17.3	8.9	22.3
引張伸び (%)	210	160	320	760
引張弾性率 (MPa)	1280	1280	1340	1280
ピンチオフ強度 (最大点応力) (MPa)	14.6	15.7	3.9	22.8
ピンチオフ 融着部肉厚 (mm)	2.6	2.9	2.2	2.0

産業上の利用可能性

本発明によれば、一般的なブロー成形条件において成形しても、木目模様が明確に現出されると共に、成形品の物性の低下が小さく、また、成形材料にリサイクル材を混入しても木目模様や色の変化が殆ど生じることなく、安定した木目調外観を有するブロー成形品を得ることができる。

請求の範囲

1. 顔料とキャリア樹脂を含む着色顔料マスターバッチにおいて、成形ベース樹脂の融解温度よりも高いビカット軟化点を有し、かつ成形ベース樹脂の融解温度よりも20℃以上高い結晶融点を有する結晶性の熱可塑性エラストマーであって、成形ベース樹脂とのMFR（メルトフローレート）比（熱可塑性エラストマーのMFR／成形ベース樹脂のMFR）が5以上である熱可塑性エラストマーをキャリア樹脂として用いることを特徴とするブロー成形用の着色顔料マスターバッチ。

2. 顔料とキャリア樹脂を含む着色顔料マスターバッチにおいて、成形ベース樹脂の融解温度よりも高いビカット軟化点を有し、かつ成形ベース樹脂の融解温度よりも20℃以上高い流出開始温度を有する非晶性の熱可塑性エラストマーであって、成形ベース樹脂とのMFR（メルトフローレート）比（熱可塑性エラストマーのMFR／成形ベース樹脂のMFR）が5以上である熱可塑性エラストマーをキャリア樹脂として用いることを特徴とするブロー成形用の着色顔料マスターバッチ。

3. ブロー成形機の可塑化押出し機先端部における、成形ベース樹脂及び請求項1記載の着色顔料マスターバッチを含む成形材料の温度を、該マスターバッチ中の熱可塑性エラストマーのビカット軟化点以上かつ結晶融点以下となるように調整し、該温度調整した成形材料を押出しヘッドに送出し、該成形材料を上記マスターバッチ中の熱可塑性エラストマーの結晶融点よりも高い温度に加熱した後に、

上記押出しヘッドから押出して木目調の外観を有するブロー成形品を製造することを特徴とするブロー成形法。

4. ブロー成形機の可塑化押出し機先端部における、成形ベース樹脂及び請求項2記載の着色顔料マスターバッチを含む成形材料の温度を、該マスターバッチ中の熱可塑性エラストマーのビカット軟化点以上かつ流出開始温度以下となるように調整し、該温度調整した成形材料を押出しヘッドに送出し、該成形材料を上記マスターバッチ中の熱可塑性エラストマーの流出開始温度よりも高い温度に加熱した後に、上記押出しヘッドから押出して木目調の外観を有するブロー成形品を製造することを特徴とするブロー成形法。

5. ベース色顔料と成形ベース樹脂の融解温度以下の融解温度を持つキャリア樹脂からなるベース色顔料マスターバッチを顔料として成形材料中1～10重量%、及び請求項1又は2記載の着色顔料マスターバッチを顔料として成形材料中0.1～5重量%を含む成形材料をブロー成形してなる木目調の外観を有するブロー成形品。

6. 請求項5に記載のブロー成形品を製造する際に得られる成形バリを粉碎又は再度ペレット化したりサイクル材を成形材料に所定量添加してブロー成形する方法において、毎時一定量の木目顔料を添加することで最終的に一定値となる成形品中に含まれる残留木目顔料濃度から、毎時添加される木目顔料添加率を差し引いた濃度の木目顔料を、リサイクル材を添加しない初期状態の成形時において、追加して添加して成形することを特徴とするブロー成形法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03269

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08J3/22, B29C49/04, B29B11/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J3/22, B29C49/04, B29B11/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 6046265, A (General Electric Co.), 04 April, 2000 (04.04.00), Claims & EP, 931807, A & JP, 11-255905, A & SG, 70146, A	1
X	JP, 2-68374, A (Iwao HISHIDA), 07 March, 1990 (07.03.90), Claims; page 2, lower left column, lines 16 to 19; page 3, lower right column, lines 1 to 10; page 4, upper right column, line 17 (Family: none)	1, 2
X	JP, 8-11753, A (Kyoraku Co., Ltd.), 16 January, 1996 (16.01.96), Claims; Par. No. [0036] (Family: none)	1, 2
A	JP, 10-324751, A (Japan Polychem Corporation), 08 December, 1998 (08.12.98), Claims (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	---

Date of the actual completion of the international search
19 June, 2001 (19.06.01)

Date of mailing of the international search report
03 July, 2001 (03.07.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03269

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-319419, A (Satoshi SANZEN), 03 December, 1996 (03.12.96), Claims (Family: none)	1-6
A	JP, 5-278099, A (Sumika Color K.K.), 26 October, 1993 (26.10.93), Claims (Family: none)	1-6
A	JP, 1-108268, A (Dainichiseika Color & Chemical Mfg. Co., Ltd.), 25 April, 1989 (25.04.89), Claims (Family: none)	1-6
A	JP, 2000-33925, A (Toppan Printing Co., Ltd.), 02 February, 2000 (02.02.00), Claims (Family: none)	1-6
A	JP, 61-81454, A (Teijin Limited), 25 April, 1986 (25.04.86), Claims (Family: none)	1-6

BEST AVAILABLE COPY

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C08J3/22, B29C49/04, B29B11/10		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C08J3/22, B29C49/04, B29B11/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 6046265, A (GENERAL ELECTRIC CO) 4. 4月. 2000 (04. 04. 00) 特許請求の範囲&EP, 931807, A&JP, 11-255905, A&SG, 70146, A	1
X	JP, 2-68374, A (菱田巖) 7. 3月. 1990 (07. 03. 90) 特許請求の範囲、第2頁左下欄第16-19行、第3頁右下欄第1-10行及び第4頁右上欄第17行 (ファミリーなし)	1, 2
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 19. 06. 01	国際調査報告の発送日 03.07.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉澤 英一 電話番号 03-3581-1101, 内線 3493	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-11753, A (キョーラク株式会社) 16. 1月. 1996 (16. 01. 96) 特許請求の範囲及び【0036】 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP, 10-324751, A (日本ポリケム株式会社) 8. 12月. 1998 (08. 12. 98) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 8-319419, A (三千智) 3. 12月. 1996 (03. 12. 96) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 5-278099, A (住化カラー株式会社) 26. 10月. 1993 (26. 10. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 1-108268, A (大日精化工業株式会社) 25. 4月. 1989 (25. 04. 89) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 2000-33925, A (凸版印刷株式会社) 2. 2月. 2000 (02. 02. 00) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 61-81454, A (帝人株式会社) 25. 4月. 1986 (25. 04. 86) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6

BEST AVAILABLE COPY